

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-300795

(43)公開日 平成7年(1995)11月14日

(51)Int.Cl.⁶

D 21 H 19/10

B 32 B 27/00

27/10

識別記号 庁内整理番号

F 8413-4F

8413-4F

F I

技術表示箇所

D 21 H 1/34

B

3/78

審査請求 未請求 請求項の数23 O.L (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-48015

(22)出願日 平成7年(1995)3月8日

(31)優先権主張番号 08/207336

(32)優先日 1994年3月8日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 391045808

キンバリー クラーク コーポレイション
KIMBERLY-CLARK CORP
ORATION

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州
54956 ニーナ ノース レイク ストリ
ート 401

(72)発明者 レイモンド ドゥウェイン ホータリング
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 12516
コバク アールアール 1 ボックス
178

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

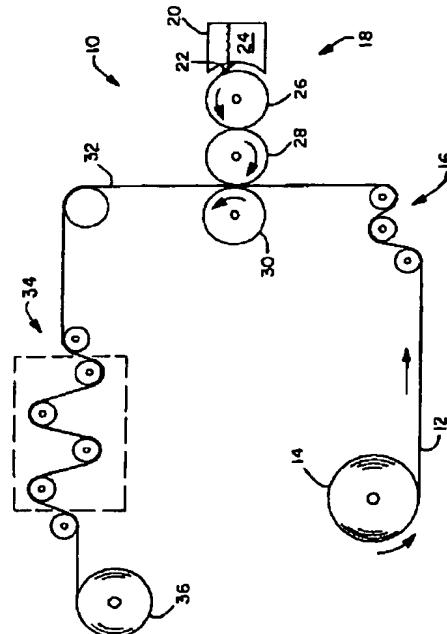
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コーティングペーパー及びこれを製造する方法

(57)【要約】

【目的】 コーティングが施されたペーパーを製造する方法を提供する。

【構成】 この方法は、1) パルプ繊維と多価金属陽イオンを含む粒子材料との混合物からなるペーパ層を形成し、2) このペーパーの少なくとも一部分を覆うようアルギン酸の塩及び誘導体から選択された材料の溶液を塗布し、3) アルギン酸の塩、または誘導体をペーパー内の多価金属陽イオンと反応させて、ポリマーコーティングを形成し、4) ペーパーと、ポリマーコーティングを乾燥させる段階からなる。コーティングされたペーパーの透過率は同一のペーパーのコーティングされていない部分より少なくとも約75パーセント小さい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 バルブ繊維と、多価金属陽イオンを含む粒子材料との混合物からなるペーパー層を形成し、前記ペーパーの少なくとも一部分を覆うように、アルギン酸の塩と誘導体から選択された材料の溶液を塗布し、前記アルギン酸の塩、又は誘導体を前記ペーパー内の多価金属陽イオンと反応させて、ポリマーコーティングを形成し、前記ペーパーとポリマーコーティングを乾燥させる、段階からなる、コーティングされたペーパーを形成する方法。

【請求項2】 前記コーティングされたペーパーの透過率は、前記同一ペーパーのコーティングされていない部分の透過率よりも少なくとも約75パーセント小さいことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記ペーパーシートは、約60から約90重量パーセントのバルブ繊維と、約10から約40重量パーセントの炭酸カルシウム粒子の混合物からなることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記溶液は、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウム及びアルギン酸プロビレングリコールから選択された材料の溶液であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記溶液は、約4重量パーセント以下の濃度を有するアルギン酸ナトリウムの酸性化された溶液であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記溶液は、約1から約3重量パーセントの濃度を有するアルギン酸ナトリウムの酸性化された溶液であることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】 前記溶液は、約4以下のpHを有するアルギン酸ナトリウムの酸性化された溶液であることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項8】 前記溶液は、約3以下のpHを有するアルギン酸ナトリウムの酸性化された溶液であることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項9】 前記溶液は、多価金属陽イオンの有効量と部分的に架橋されたアルギン酸ナトリウムの酸性化された溶液であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項10】 前記溶液は、グラビア印刷技術を用いて塗布されていることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項11】 前記溶液が前記ペーパー層に塗布された後に、多価金属イオンを含む溶液を前記溶液に加えることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項12】 バルブ繊維と、多価金属陽イオンを含む粒子材料の混合物からなるペーパー層と、前記ペーパー内の多価金属陽イオンと、アルギン酸の塩と誘導体から選択された材料の溶液との反応生成物である、前記ペーパーの少なくとも一部分をほぼ覆うポリマ

ーコーティングと、
からなるコーティングされたペーパー。

【請求項13】 前記ペーパーのコーティングされた部分は、前記同一ペーパーのコーティングされていない部分の透過率よりも少なくとも約75パーセント小さいことを特徴とする請求項12に記載のコーティングされたペーパー。

【請求項14】 前記ペーパーのコーティングされた部分は、前記同一ペーパーのコーティングされていない部分の透過率よりも少なくとも約80パーセント小さいことを特徴とする請求項12に記載のコーティングされたペーパー。

【請求項15】 前記ペーパー層は、バルブ繊維と炭酸カルシウム粒子との混合物からなることを特徴とする請求項12に記載のコーティングされたペーパー。

【請求項16】 前記ペーパー層は、約60から約90重量パーセントのバルブ繊維と、約10から約40重量パーセントの炭酸カルシウム粒子の混合物からなることを特徴とする請求項12に記載のコーティングされたペーパー。

【請求項17】 前記アルギン酸の塩と誘導体は、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウム及びアルギン酸プロビレングリコール及びこれらの混合物から選択されていることを特徴とする請求項12に記載のコーティングされたペーパー。

【請求項18】 前記ポリマーコーティングは、前記ペーパー内の多価金属陽イオンと、多価金属陽イオンの有効量で部分的に架橋されたアルギン酸の塩と誘導体から選択された材料の溶液の反応生成物であることを特徴とする請求項12に記載のコーティングされたペーパー。

【請求項19】 バルブ繊維と、多価金属陽イオンを含む粒子材料との混合物からなるペーパー層と、前記ペーパーの多価金属陽イオンとアルギン酸の塩と誘導体から選択された材料の溶液の反応生成物である、少なくとも前記ペーパーの一部分をほぼ覆うポリマーコーティングと、

を備え、前記ペーパーのコーティングされた部分は、約10cm/分以下のCORESTA透過率を有することを特徴とする、コーティングされたペーパーからなる、喫煙物品のための包装材料。

【請求項20】 前記ペーパーの前記コーティングされた部分は、約8cm/分以下のCORESTA透過率を有することを特徴とする請求項19に記載の包装材料。

【請求項21】 前記ペーパーの前記コーティングされた部分は、約6cm/分以下のCORESTA透過率を有することを特徴とする請求項19に記載の包装材料。

【請求項22】 ペーパー層を形成し、アルギン酸の塩と誘導体から選択された材料の溶液を前記ペーパーの少なくとも一部分に塗布し、多価金属陽イオンを含む材料の溶液を、前記アルギン酸

の塩と誘導体の溶液が塗布されたペーパーの少なくとも一部分に塗布し、

前記アルギン酸の塩、または誘導体を多価金属陽イオンと反応させて、ポリマーコーティングを形成し、

前記ペーパーとポリマーコーティングを乾燥させる、

段階からなる、コーティングされたペーパーを形成する方法。

【請求項23】 請求項22の方法に従って形成されたコーティングされたペーパー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、コーティングを施したペーパーに関する。より詳細には、本発明は喫煙物品に使用される包装用ペーパーに関する。

【0002】

【従来の技術】 過去において、ペーパーは透過率を減少させるように処理されてきた。このように処理されたペーパーを煙草の燃料率を減少させるのに用いることができる。透過率の低い煙草用の包装ペーパーが好ましい。何故ならば、このペーパーは、燃えている煙草が可燃材料をも着火する恐れを減らし、煙草が所定の時間の間、妨げられることなく燃えた後に自然に消えることもあるからである。ペーパーは、化学的に変性したセルロース、スターチ、グアーラガム、アルギン酸塩、デキストリン、及びゼラチンのような水溶性のフィルム成形材料でコートされてきた。透過率を小さくしたときのこれらコーティングの効果は、一般的に塗布された材料の量に依存する。一般的に、より多くの材料が塗布されると透過率が低下することになる。例えば、煙草用の包装用紙のような用途に用いられるペーパーに塗布された水溶性のフィルム成形材料の量を減少させることができない。透過率のレベルを減少させるのに必要とされる多量のコーティング材料によって、喫煙物品で使用するときに受け入れることのできない香り、外観、または性能を有するペーパーが作り出される。コーティング材料の量が多すぎると、この材料は、ペーパーから剥がれたり、むけたり、或いは取れたりする可能性があり、更に高速度なペーパー製造工程において複雑さが増すことになる。コーティング材料によって、またコーティングが施されたペーパーを製造する費用が高くなる。ペーパーに塗布される材料の量を減少させることによって、ペーパーの費用が安くなる。このために、透過率が望ましいほどに減少したコーティングが施されたペーパーを製造する実際的な方法が必要とされる。比較的低レベルの水溶性の、フィルム成形材料を用いて、高速度での製造方法に適したコーティングされたペーパーを製造する実際的な方法もまた必要とされる。この要望にあうことは重要である。何故ならば、比較的低水溶性フィルム成形材料を用いるコーティングペーパーの方法を有することが操作的にかつ経済的にも望ましく、特に、コーティングさ

れたペーパーを高速度で製造しようとするときに望ましい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 多量のコーティング材料を用いずに、所望のレベルの透過率を得、コーティングが紙から剥がれたり、むけたり、或いは取れたりしない、コーティングされたペーパーも必要とされる。所望のレベルの透過率を与え、喫煙物品において受け入れることのできない香り、外観または性能を作り出さない喫煙物品用包装材料もまた必要とされる。

【定義】

本明細書で使用する“パルプ”という用語は、樹木植物及び樹木以外の植物のような天然材からのセルロース繊維材料のことをいう。樹木植物は、例えば落葉樹及び針葉樹を含む。樹木ではない植物は、例えば、綿、亜麻、はやがや草、トウワタ、藁、麻、およびバガスを含む。パルプは、例えば、熱処理、化学処理、又は機械的処理のような様々な処理によって変性してもよい。本明細書で使用する“アルギン酸の塩および誘導体”という用語は、アルギン酸多糖類の塩類、または誘導体、或いは褐藻類、褐色海草の不溶性に混合されたカルシウム、ナトリウム、カリウム、又はマグネシウム塩として生じるガムのことをいう。一般的に、いろいろな割合のD-マンヌロン酸とL-グルロン酸からなる高分子重量の多糖類のカルシウム、ナトリウム、カリウム、またはマグネシウム塩がある。アルギン酸の塩類、または誘導体の例には、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレンギリコール、またはこれらの混合物を含む。

【0004】 本明細書で使用する“溶液”は、1つか2つ以上の物質（即ち、溶剤）内に1つか2つ以上の物質（溶質）が比較的均質に混同されたものをいう。一般的に、溶剤は、例えば、水、または液体の混合物のような液体である。溶剤は、一般的に、沈殿防止剤、粘度調整剤等の添加物を含んでいてもよい。溶質は、適当なレベル（例えば、イオンレベル、分子レベル、コロイド粒子レベル或いは浮遊された固体として）で、溶剤内に均一に分散されるようになっている材料であればいかなる材料でもよい。例えば、溶液は、イオン、分子、コロイド粒子の均一に分散された混合物でもよいし、或いは機械的な浮遊物を含んでいてもよい。本明細書で使用する“透過率”という用語は、例えば、ガスのような流体が粒子状多孔性材料を通しての能力のことを言う。透過率は、単位面積あたり、例えば、1平方フートの材料あたりの単位時間あたりの単位体積（例えば $f t^3 / \text{分} / f t^2$ ）である。透過率は、ハガーティテクノロジー社から入手可能な、ハガーティテクノロジーモデル1空気透過率試験器（Hgerty Technologies Model 1 Air Permeability Tester）を利用して決定された。空気透過率試験

器は、標本にかかる圧力低下が、約102ミリメートルの水であるように設定される。器具における読み取り値では、1平方センチメートルの材料あたりの単位（立方センチメートル／分）で記録された。即ち、この単位は、 $(\text{cm}^3/\text{分})/\text{cm}^2$ である。これらの器具の読み取り値は、センチメートル／分のCORESTA透過率の単位で表してもよい。比較的小さなサンプルの透過率の判定は、断面積が約0.478 cm²の（約0.478 cm × 1 cm）の長方形のオリフィスを用いてなされた。型板が用いられたとき取られた器具の読み取り値は0.478で割られて、ほぼ cm／分の単位のCORESTA透過率を得ることができる。

【0005】本明細書で使用される“主にからなる”という用語は、与えられた化合物、或いは生成物の所望の特性に顕著に影響を及ぼすことのない付加的な材料の存在を含まない。この種の材料の例には、不溶性着色剤、酸化防止剤、安定剤、界面活性剤、ワックス、流れ促進剤、粒子、或いは化合物の加工性を高めるために添加される材料があるが、これらに限定されない。

【0006】

【課題を解決するための手段】コーティングされたペーパーを形成する方法である本発明によって上述の問題を解決する。この方法は、1) バルブ繊維と多価金属陽イオンを含む粒子材料との混合物からなるペーパー層を形成し、2) アルギン酸の塩、または誘導体から選択された材料の溶液をペーパーの少なくとも一部分を覆うように塗布し、3) 前記アルギン酸の塩、または誘導体を多価金属陽イオンと反応させて、ポリマーコーティングを形成し、4) ペーパーとポリマーコーティングを乾燥する、段階からなる。一般的に、コーティングされたペーパーの透過率は、同一のペーパーのコーティングされていない部分の透過率よりも少なくとも約75パーセント小さい。例えば、コーティングされたペーパーは、同一のペーパーのコーティングされていない部分の透過率よりも少なくとも約80パーセント小さい。ペーパー層は、約60から約90重量パーセントのバルブ繊維と、多価金属陽イオン（例えば、カルシウム、またはマグネシウム陽イオン）を含む、約10から約40重量パーセントの粒子との混合物からなる。例えば、ペーパー層は、カルシウム陽イオンの源として約10から約40重量パーセントの炭酸カルシウム粒子を含んでいる。別の例として、ペーパー層は、約70重量パーセントのバルブ繊維と約30重量パーセントの炭酸カルシウム粒子の混合物からなる。

【0007】本発明において、溶液内に用いられるアルギン酸の塩、または誘導体は、例えばアルギン酸アノニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウム、あるいはアルギン酸プロビレングリコール、またはこれらの混合物である。本発明の一態様において、溶液は、アルギン酸の塩、または誘導体の酸性化された溶液であ

る。例えば、酸性化された溶液は、約4以下のpHを有する。酸性化された溶液のpHは3であることが望ましい。本発明において、酸性化された溶液は、約4重量パーセント以下の濃度を有するアルギン酸ナトリウムの酸性化された溶液である。アルギン酸ナトリウムの酸性化された溶液は、約1重量パーセントから約3重量パーセントの濃度を有するのが望ましい。本発明の別の態様において、アルギン酸ナトリウムの酸性化された溶液は、ペーパー層に塗布される前に、有効量の多価金属陽イオンと部分的に架橋されている。本発明によれば、溶液が適當な塗布技術によってペーパーに塗布される。グラビアベースの印刷技術を用いて、溶液をペーパーに塗布するのが好ましい。或いは、溶液は、スプレーコーティング、スパッタリングコーティング、滴下コーティング、圧縮コーティング、或いは同様の技術によって塗布される。

【0008】本発明の方法の他の態様において、多価金属陽イオンを含む溶液が、アルギン酸溶液がペーパー層に加えられた後に、重ねられたアルギン酸材料に塗布される。本発明は、1) バルブ繊維と、多価金属陽イオンを含む粒子材料の混合物からなるペーパー層と、2) 前記ペーパー内の多価金属陽イオンと、アルギン酸の塩と誘導体から選択された材料の溶液との反応生成物である、前記ペーパーの少なくとも一部分をほぼ覆うポリマーコーティングと、からなるコーティングされたペーパーを含む。一般的に、ペーパーのコーティングされた部分の透過率は、同一のペーパーのコーティングされていない部分よりも約75パーセント小さい。例えば、ペーパーのコーティングされた部分の透過率は、同一ペーパーのコーティングされていない部分よりも少なくとも約80パーセント小さい。ペーパー層は、バルブ繊維と炭酸カルシウム繊維粒子の混合物からなる。例えば、ペーパー層は、約60から約90重量パーセントのバルブ繊維と、約10から約40重量パーセントの炭酸カルシウム粒子との混合物からなる。別の例として、ペーパー層は、約70重量パーセントのバルブ繊維と約30重量パーセントの炭酸カルシウム粒子の混合物からなる。

【0009】本発明に関して、アルギン酸の塩、または誘導体から選択された材料は、酸性化されるか、部分的に架橋される（即ち、有効量の多価金属陽イオンと反応する）。本発明は、喫煙物品の包装材料を含む。包装材料は、1) バルブ繊維と多価金属陽イオンを含む粒子材料との混合物からなるペーパー層と、2) ペーパー内の多価金属陽イオンと、アルギン酸の塩、または誘導体から選択された材料の溶液との反応生成物である、ペーパーの少なくとも一部分をほぼ覆うポリマーコーティングとを含むコーティングされたペーパーからなる。一般的に、ペーパーのコーティングされた部分は、約10 cm／分よりも小さいCORESTA透過率を有する。例えば、ペーパーのコーティングされた部分は、約8 cm／

分よりも小さいCORESTA透過率を有する。別の例として、ペーパーのコーティングされた部分は約6cm/分よりも小さいCORESTA透過率を有する。本発明は、コーティングされたペーパーを製造する更に他の方法を含む。この方法は、1)ペーパー層を形成し、2)アルギン酸の塩と誘導体から選択された材料の溶液を前記ペーパーの少なくとも一部分に塗布し、3)多価金属陽イオンを含む材料の溶液を、前記アルギン酸の塩と誘導体の溶液が塗布されたペーパーの少なくとも一部分に塗布し、4)前記アルギン酸の塩、または誘導体を多価金属陽イオンと反応させて、ポリマーコーティングを形成し、5)前記ペーパーとポリマーコーティングを乾燥する、段階を含む。本発明は、上述の方法によって製造された喫煙物品用のコーティングされたペーパーと包装材料を含む。

【0010】

【実施例】図1を参照すると、コーティングされたペーパーを形成する本発明の例示的な方法を10で示す。本発明に関して、供給ロール14がこれに対応する矢印の方向に回転するにつれて、ペーパー層12が供給ロール14から巻きがほどかれて、層12に対応する矢印の方向に動く。ペーパー層12は、1つか、2つ以上のペーパー形成工程によって形成されており、最初に供給ロール14に蓄積されることなく、工程10に直接進む。一般的に、ペーパー層12は、木材繊維と、多価金属陽イオンを含む粒子材料の混合物からなる。ペーパー層は、約60重量%から約90重量%の混合物からなる木材繊維と約10重量%から約40重量%の炭化カルシウム粒子からなる。例えば、ペーパー層は、約70重量%の木材繊維と約30重量%の炭酸カルシウム粒子の混合物からなる。更に、別の例として、ペーパー層は木材、または亜麻バルブと金属塩充填剤(即ち炭化カルシウム)から作られた従来の煙草用ペーパーでもよい。

【0011】ペーパー層12は、予備処理ステーション(図示せず)を通過し、ペーパーの表面を変性する。例えば、ペーパー層は、所望の物理的、又は織物特性を達成するために、カレンダー処理されても、圧縮処理されてもよい。更に、アルギン溶液を塗布する前に、少なくともペーパー表面の一部分を様々な公知の表面変性技術によって変性してもよい。例示的な表面変性技術には、例えば化学的エッティング、化学的酸性化、イオンポンパート、プラズマ処理、フレーム処理、加熱処理、またはコロナ放電処理がある。一般的に、ペーパー層は、約5重量%の潤滑性を有する。ペーパー層12は、S字型に配列されたロール16のニップを介して逆S字型状の通路内を通る。S字型に配列されたロール16からペーパー層12は、グラビア印刷を行うための配列18を通る。グラビア印刷工程は、直接印刷方法、間接印刷方法のいずれでもよい。図1は、間接印刷方法を表す。直接印刷方法は、多量の材料(例えば溶液)がペーパー層に

塗布される場合に行われるのが好ましい。グラビア印刷を行うための配列では、溶液タンク20と、溶液24をグラビアロール26に塗布するのに用いられるドクターブレード22を含んでいる。溶液24は、アルギン酸の塩、又は誘導体を含んでいる。溶液は、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウム或いはアルギン酸グリコールプロピレン、またはこれらの混合物を含んでいてもよい。溶液は、アルギン酸ナトリウムを含んでいるのが好ましい。適当なアルギン酸の塩、又は誘導体は、メルック社のKELCOから入手できる。製品の例には、メッシュサイズが約30の粒状に精製されたアルギン酸ナトリウム、KELGIN MVがある。KELGIN MVの1パーセント溶液は、ブルックフィールド(Brookfield) LVF粘度計を用いて計測したときに、25°Cで約400セントポワズの粘度を有する。KELGIN MVの2パーセント溶液は、ブルックフィールドLVF粘度計を用いて計測したときに、25°Cで約6000セントポワズの粘度を有する。

【0012】溶液24は、アルギン酸の塩、又は誘導体を酸性化する。一般的に、酸性化された溶液は、約4以下のpHを有する。酸性化された溶液が、約3と約4の間のpHを有するのが好ましい。溶液は適当な量の有機酸或いは無機酸で酸性化されてもよい。一般的に、例えば、塩酸及び磷酸のような無機酸が良いことがわかった。本発明は、特定の操作理論をもつべきではないが、酸性化された溶液が、多価金属陽イオン(例えば、カルシウム陽イオン、またはマグネシウム陽イオン)を含む粒体材料を組み入れるペーパー層に堆積すると、この酸性化された溶液が粒状材料のいくつかを溶解し、溶液内のアルギン酸の塩と誘導体と反応するためにペーパー層内により多くの多価金属陽イオンを解離する。例えば、本発明のある実施例におけるペーパー層内に存在する炭酸カルシウム充填剤は、pH6で溶解し始める。多価金属陽イオンとアルギン酸の塩、又は誘導体の反応生成物は、多価金属陽イオン、またはアルギン酸材料の濃度と種類とに依って変化する。本発明に関して、反応生成物は、一般的に不溶性ポリマーを形成することが好ましい。

【0013】溶液が、比較的低レベルの浮遊固体物を含んでいるのが好ましい。一般的に、溶液がペーパー層に適当にポリマーコーティングを形成できる能力(例えば、コーティングされたペーパーの透過率は、同一のペーパーのコーティングされていない部分の透過率よりも少なくとも約75パーセント小さい)は、アルギン酸の塩、又は誘導体の効率的で経済的な塗布を表す。本発明に関して、約4重量%以下の濃度を有するアルギン酸カリウムの酸性化された溶液がペーパー層に適当なポリマーコーティングを形成する。好ましくは、約1重量%から約3重量%の濃度を有するアルギン酸ナトリウムの

酸性化された溶液が、ペーパー層に適當なポリマーコーティングを形成できることが望ましい。反応を起こすために、ペーパー層内の多価金属陽イオンを解離することの他に、アルギン酸塩溶液を酸性化することによって、その粘性が増大し、アルギン酸塩の固体物の濃度が低いことによってグラビア印刷を行うために適當な粘性を与えるように用いることができる。従来の連続したセルバターン（例えば、四角形のセルバターン）でグラビアロール26を彫刻してもよい。この従来のセルバターンは、各バンドの間に彫刻されていない領域を備えたロールの幅にわたって平行なバンド状に配置されている。例えば、使用される一個のセルバターンは、約60線で、140の深さで、約10/15の壁と約4.8.7CBMとして、従来特定されている。例えば、溝、またはノッチバターンのような従来のバターンが用いられてもよい。各グラビアセルは、一バターンにおいてラバーアブリケータロール28上に解放されて少量の溶液を保持する。各ペーパー層12は、ラバーアブリケータロール28と、これに協働するバックアップロール30との間のニップを通過する。溶液は、アブリケータロール28からペーパー層12の表面に搬送され、これにより、コーティングが施されたペーパー32を形成できる。グラビアロール26と塗布ロール30の速度は、同じか、或いは溶液の塗布に影響を及ぼすようにわずかだけ異なるように制御される。

【0014】一般的に、比較的濃度の高い溶液は、溶液のリオロジーに影響を及ぼし、グラビア印刷の溶液をペーパー層に重ねることをかなり困難なものにするか、或いは実行不可能なものにする。本発明の方法の実施には、低レベルの固体を含むアルギン酸の塩、または誘導体を用いており、経済的にも操作的にも好ましいものであると考えられる。本発明の別の態様において、アルギン酸の塩、又は誘導体の酸性化された溶液は、多価金属陽イオンの有効量と部分的に架橋している。比較的低レベルの固体が溶液中にあるときに、このような部分的な架橋が望ましい。化学量的なレベルの多価金属陽イオンが、溶液中のアルギン酸塩固体の重量の約10パーセントまでであるような量に多価金属陽イオンを含む金属が加えられる。例えば、多価金属陽イオンの濃度は、溶液中のアルギン酸固体の重量の約1パーセントから約8パーセントである。多価金属陽イオンの濃度は、溶液中のアルギン酸固体の重量の約2パーセントから約7パーセントであるのが望ましい。このような部分的な架橋は、溶液のリオロジーに影響を及ぼす傾向にある。部分的に架橋されたアルギン酸塩は、ある状況のもとにおいて、グラビア印刷に関連する剪断応力に耐えることのできるチクソトロビーゲルを生成する。即ち、グラビア印刷がなされている間に、剪断応力を受けると、部分的に架橋されたゲルは液状化し始める。部分的に架橋されたアルギン酸塩ゲルがペーパーの表面上に一回だけ塗布されてポリ

マーコーティングを形成する。この現象は好ましい。なぜならば、より高い多価金属陽イオン濃度で、多くの反応したアルギン酸塩システムが（例えば、カルシウムが反応したアルギン酸塩システム）機械的な破壊を受けたときに、非可逆的に壊れてしまふゲルを形成するからである。

【0015】一般的に、部分的な架橋に使用された多価金属陽イオン（例えば、カルシウム、又はマグネシウム陽イオン）を含む有効な材料は、例えば、塩化カルシウム、乳酸化カルシウム、グルコン酸カルシウム等を含む。本発明に関して、約0.2グラム/ペーパー層の平方メートル以上の割合でグラビア印刷技術を用いて、約1重量パーセントから約4重量パーセントのアルギン酸塩固体を含む溶液が、ペーパー層に塗布される。例えば、溶液が約0.4グラム/平方メートルから約0.8グラム/平方メートルの割合で塗布されてもよい。溶液は、連続して、或いは不連続にペーパー層に加えられる。例えば、溶液を、帯、リボン或いはストリークをペーパー層に形成するように塗布してもよい。溶液は、連続して、或いは不連続にバンド、リボン或いはストリーク内に塗布される。印刷バターンの例では、8ミリメートルから25ミリメートルのコーティングされていないペーパー（即ち、溶液なし）から離れて3から8ミリメートルの幅の溶液のバンドを含んでいる。他の例において、印刷バターンは、10ミリメートルから20ミリメートルのコーティングされていないペーパーから離れて5から7ミリメートルの幅の溶液のバンドを含んでいる。多くの状況において、溶液はペーパー層のワイヤ側に塗布される。

【0016】本発明の一態様において、アルギン酸塩固体のレベルがかなり低い溶液（即ち、約0.2から約0.8重量パーセント）が、相対的に高い割合で（即ち、約1グラム/平方メートルから約2.5グラム/平方メートル）で塗布されて、完全にペーパー層の一方側を覆う。多価金属イオンを含む溶液がコーティングされたペーパーに塗布されて、不溶性ポリマーコーティングの生成を促進する。例えば、約0.2から約0.8重量パーセントのアルギン酸塩固体を含む溶液が、約1から約2.5グラム/平方メートルの割合で塗布される。40 化学量的なカルシウムレベルである、約0.2から約0.6重量パーセントのアルギン酸塩固体が、少なくともコーティングされたペーパーの一部分に塗布されて、不溶性のポリマーコーティングの生成を促進する。別の例として、約0.6重量パーセントのアルギン酸塩固体が約1.6グラム/平方メートルの割合で塗布されてもよい。化学量的なカルシウムレベルが約0.4重量パーセントのアルギン酸塩固体が、少なくともコーティングされたペーパーの一部分に塗布されて、ポリマーコーティングの生成を促進する。コーティングされたペーパー32は、蓄積ロール36上で巻かれる前に、乾燥

オペレーション34を通過する。乾燥オペレーションでは、周囲温度で作動するか、あるいは乾燥材料が蓄積ロール36上で巻かれるようにするための加熱の使用を含む。コーティングされたペーパーに必要とされる乾燥を行うことの他に、水を取り除き、または熱を加えることは、ペーパー内の多価金属陽イオンとアルギン酸の塩、或いは誘導体との反応を促進する。乾燥オペレーションの例には、赤外線のヤンキー乾燥機、スチームかん、マイクロ波、温風、又は空気吹き込み乾燥技術と超音波エネルギーを組み入れる方法を含む。

【0017】本発明は、また上述した方法によって形成されたコーティングされたペーパーを含む。コーティングされたペーパーは、1) パルプ繊維と、多価金属陽イオンを含む粒子材料との混合物から形成されたペーパー層、2) ペーパー内の多価金属陽イオンと、アルギン酸の塩、または誘導体から選択された溶液材料の反応生成物である、ペーパーの少なくとも一部分をほぼカバーするポリマーコーティングと、からなる。一般的に、ペーパーのコーティングされた部分は、同一ペーパーのコーティングされていない部分よりも少なくとも約75パーセント透過率が小さい。例えば、ペーパーのコーティングされた部分の透過率は、同一ペーパーのコーティングされていない部分よりも少なくとも約80パーセント小さい。低レベルの透過率を有するコーティングされたペーパーは、喫煙物品、包装材料（例えば、食料品包装材料）、印刷ペーパー及び複写ペーパー等の分野において用途が多い。本発明は、更に喫煙物品のための包装材料を含む。包装材料は、1) パルプ繊維と多価金属陽イオンを含む粒子材料との混合物から形成されたペーパー層、2) ペーパー内の多価金属陽イオンと、アルギン酸の塩、または誘導体から選択された溶液材料の反応生成物である、ペーパーの少なくとも一部分をほぼカバーするポリマーコーティングと、を含むコーティングされたペーパーからなる。ポリマーコーティングは、ペーパーに横切るンド内に分布される。一般的に、ペーパーのコーティングされた部分は、約10cm/分以下のCORESTA透過率を有する。例えば、ペーパーのコーティングされた部分は、約8cm/分以下のCORESTA透過率を含む。別の例として、ペーパーのコーティングされた部分は、約6cm/分以下のCORESTA透過率を有する。

例

ほぼ上述の方法に従った例が用意された。約70重量パーセントのパルプと約30重量パーセントの炭化カルシウム充填剤を含む煙草用ペーパー（キンバリークラーグレード666、或いは603）が供給ロールからほどかれた。ペーパーが金属グラビアロールとラバー圧縮ロールからなる従来の直接型グラビア印刷オペレーションに入った。

【0018】金属グラビアロールは、ロールの幅にわた

って延びるバンドで彫刻された。このバンドの幅は、約6.5ミリメートルであり、バンド間の彫刻されていない空間は、約13.5ミリメートルであった。バンド間の彫刻は従来の四角形セルバターンからなる。即ち、60ライン、140ミクロンの深さ、壁の厚さが10から15ミクロン、CBMは48であった。グラビアのバターンは、バンド内において、25から35グラム/平方メートルの流体の含浸量でペーパー上にアルギン酸溶液を重ねるように設計された。アルギン酸溶液がグラビアロールから直接ペーパーに塗布された。アルギン酸溶液は約3重量パーセントの、メルク社からKELGIN LVとして入手可能な精製されたアルギン酸ナトリウムを含んでいた。ペーパー（即ち炭化カルシウム）とアルギン酸溶液はポリマーコーティングを形成するように反応した。コーティングされたペーパーは、スチームカン装置を通り、ペーパーとポリマーコーアティングを乾燥する。印刷された領域におけるポリマーコーティングの乾燥重量（即ち、アルギン酸ポリマーシステムに反応したカルシウムの乾燥固体物）が溶液内のアルギン酸の濃度と、特定の領域に塗布されたアルギン酸溶液量から計算された。計算されたコーティングの乾燥重量が表1に（サンプル#1）に見出し“乾燥固体物”で0.87グラム/平方メートルとして記録された。

【0019】コーティングされた部分とコーティングされていない部分のペーパーの透過率は、上述の手順に従って、ハガティクノロジー・モデル1空気透過率試験器（Hagerty Technologies Model 1 Air Permeability Tester）を用いて判定された。印刷されたバンド内の透過率は、6.2cm/分（CORESTA単位）であった。このことは、見出し“透過率-W/Oバンド”に記録されているベースペーパーの透過率において82パーセント減少していることを表している。別の例（表1、サンプル#2）において、3パーセントのアルギン酸ナトリウムの溶液が塩酸で酸性化されてpHが約4であった。印刷されたバンドにおけるペーパーの透過率は、5.2cm/分であり、これはベースペーパー透過率において約84パーセントの減少率であった。比較例が、上述の方法に従ってほぼ用意された。一つの例では（表1サンプル#3）、アウアロン社の商標登録名アクアロンCMC-7M（Aqualon CMC-7M）のカルボンメチルセルロース（CMC）ナトリウムの3パーセント溶液を用いた。このコーティングは、コーティング領域におけるペーパーの透過率を減少させるには頭著に効果が落ちる。コーティングされたペーパーの透過率は、18.4cm/分であり、ベースペーパーの透過率において55パーセントの減少を表す。

【0020】別の例（表1、サンプル#4）は、登録商標名エルヴァノール（Elvanol）タイプ71-30でデュポン社から入手可能なポリビニールアルコール

(PVOH) の 6 パーセントの溶液を用いて用意された。かなり高いコーティング固体物が用いられたが、わずかに 48 パーセントの透過率の減少が得られただけであり、この結果得られたコーティングの透過率は 20.8 cm/ 分であった。別の例として(表 I I)、バンド内の彫刻が、従来の四角形セルパターン、即ち、60 ライン、123 ミクロンの深さ、20 ミクロンの壁の厚さであるパターンからなることを除いて、上述の方法にほぼ従って用意された。アルギン酸溶液は、登録商標名 KELGIN-MV のメルク社から入手可能な精製されたアルギン酸ナトリウムを含んだ。同じ溶液濃度で、このグレードは、前述の実験で使用された KELGIN-LV のアルギン酸のグレードよりもかなり高い粘度を有する。この高い粘度と変性されたグラビアセルパターンの結果として、本例のための流体のピックアップが上述に記録されたものよりもかなり減少し、アルギン酸コーティングの乾燥固体の含浸量もまた減少した。表 I I を参照すると、サンプル 1-3 が溶液内のアルギン酸 (KELGIN-MV) の濃度の効果を表している。一般的に、アルギン酸の溶液濃度を高めることによって、より高いコーティング固体がペーパーに搬送されることになり、コーティングペーパーの透過率が減少することになる。しかしながら、この効果は、高濃度で溶液粘度を増大させることによって平衡がとられ、流体がペーパーに搬送されるのを減少させようとする。このことは、サンプル 2 と 3 を比較すると特に明白であり、溶液の濃度が*

* 約 2 パーセントから約 3 パーセント増大すると、乾燥固体の含浸量における周辺の増大と透過率における減少が記される。

【0021】別の例において(表 I I 、サンプル 4)、KELGIN-MV の 1 パーセントの溶液が、有機酸で酸化されて、pH が約 3 となる。これによって、コーティング固体物を増やすことなく、コーティングペーパーの透過率が顕著に低くなる。他の例において、KELGIN-MV の 1 パーセントの溶液が乳酸塩カルシウム溶液と部分的に架橋(或いは、部分的に反応)された。カルシウムの化学量的レベルがアルギン酸溶液内のアルギン酸材料の約 10 重量パーセントであるように乳酸塩カルシウム溶液が用意された。この部分的に架橋されたアルギン酸塩溶液が高い剪断応力のもとで準備され、沈降アルギン酸塩ポリマーを含んだ溶液を作りだす。次いで、この部分的に架橋された(反応した)溶液が、上述の方法(即ち、上述のグラビア印刷技術を用いて)にほぼ従ってペーパー表面に塗布された。この方法におけるコーティングされたペーパーは、コーティング固体物の量を増大させることなく(表 I のサンプル 1)かなり低い透過率を有した。本発明は、所定の好ましい実施例に関して述べられてきたが、本発明の方法に依って含まれる主な事項は、特定の実施例に限定されない。逆に、本発明の主な事項は、請求の範囲の精神と範囲内に含まれるよう、全ての変更例と、変形例と均等例を含むものである。

表 I

例	ペーパー		湿潤ピックアップ g/m ²	乾燥固体 g/m ²
	グレード	処理		
#1	666	アルギン酸塩 3% KELGIN LV	29	0.87
#2	666	アルギン酸塩 3% KELGIN LV-pH4	32	0.96
#3	603	QMC-3%	25	0.75
#4	603	PVOH-6%	32	1.92
透過率 cm/ 分				
例	W/O バンド	バンド	減少率 %	
#1	33.8	6.2	82	
#2	31.8	5.2	84	
#3	41.2	18.4	55	
#4	39.4	20.8	48	

表 I I

例	ペーパー		乾燥固体 g/m ²	透過率 cm/ 分 バンド
	グレード	処理		
#1	603	KELGIN MV-1%	0.30	23.3
#2	603	KELGIN MV-2%	0.56	12.0
#3	603	KELGIN MV-3%	0.58	10.7
#4	603	KELGIN MV-1% pH-3	0.27	14.5
#5	603	KELGIN MV-1%	0.32	5.3

pH-3 Ca 添加

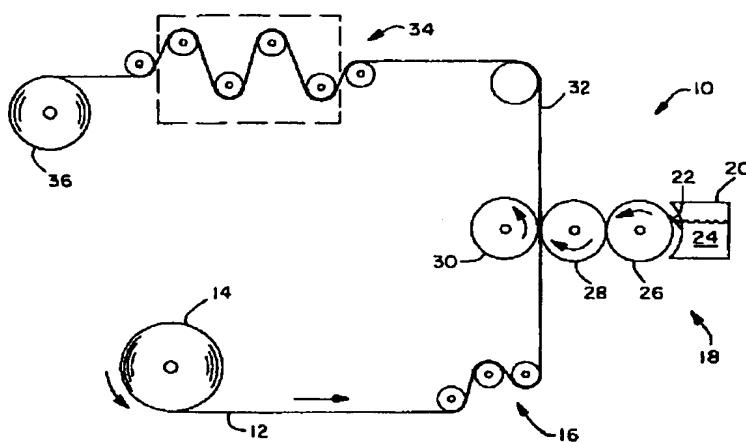
【図面の簡単な説明】

【図1】コーティングされたペーパーを製造する例示的な方法を示している。

【符号】

* 12	ペーパー層
14	供給ロール
20	溶液タンク
* 22	ドクターブレード

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 B 37/04

C 0 8 K 3/10

C 0 8 L 97/00

C 0 9 D 105/04

D 2 1 H 17/67

27/10

識別記号

府内整理番号

7433-4C

F I

技術表示箇所

K K Q

L S W

P C S

D 2 1 H 5/16

Z

(72)発明者 ウラディミア ハンブル ジュニア
 アメリカ合衆国 ジョージア州 30076
 ロズウェル スプリング リッジ トレイ
 ス 160